

7. Weak localization in polycrystalline tin dioxide films / V. K. Ksenevich [et al.] // Materials. — 2020. — Vol. 13, № 23. — P. 54151 (14 pp.).
8. Site-Selectively Grown SnO₂ NWs Networks on Micromembranes for Efficient Ammonia Sensing in Humid Conditions / J. Samà [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2016. — Vol. 232. — P. 402–409.

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СМЕШАННЫХ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА-ВАНАДИЯ В КОДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Т. В. Свиридова, М. В. Никонович, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
sviridova@bsu.by*

Исследование, выполненное с помощью фрактального анализа атомно-силовых изображений и направленное на изучение механизма УФ-стимулированной полимеризации в пленках V₂O₅:MoO₃=3:2, полученных путем конденсации соответствующих оксокислот, показало, что твердофазная полимеризация смешаннооксидных олигомеров протекает по 3D-механизму, результатом чего является радикальное сглаживание микрорельефа оксидного слоя. Продуктом развивающихся в смешаннооксидном слое полимеризационных процессов являются агломераты зерен, состоящие из четко ограниченных псевдокристаллитов нанометрового размера.

Ключевые слова: фотополимеризация; оксосоединения; фоторезисты.

PHOTOINDUCED POLYMERIZATION OF MIXED MOLYBDENUM- VANADIUM OXOCOMPOUNDS IN THE CONDENSED STATE

T. V. Sviridova, M. V. Nikanovich, V. B. Odzhaev, D. V. Sviridov

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: T.V. Sviridova (sviridova@bsu.by)*

Investigation of mechanism behind UV polymerization in oxoacid derived mixed oxide V₂O₅:MoO₃ (3:2) films employing fractal analysis of AFM images has evidenced that the solid-state polymerization occurs via 3D polymerization mechanism resulting in the radical smoothing of microrelief of the film. The polymerization processes developed in the mixed-oxide layer yield nuclei agglomerates built of nanometer-sized faceted crystals.

Key words: phopolymerization; oxocompounds; photoresists.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время неорганические оксиды рассматриваются в качестве перспективных фоторезистов для литографических приложений [1, 2]. Отличительной чертой оксидных фоторезистов является их высокая чувствительность к излучению, малая дефектность, а также наличие высокой плазмо- и термостабильности, что открывает возможность получения высокоустойчивых масок для глубокого ионного травления и, таким образом, позволяет отказаться от использования сложных многослой-

ных маскирующих систем, включающих как термостойкие, так и фоточувствительные слои.

Одним из перспективных методов получения фоторезистных пленок на основе неорганических оксидов (например, оксидов ванадия и молибдена) является метод химического осаждения, предполагающий использование в качестве прекурсора соответствующих полиоксокислот в водных растворах. Достоинствами такого способа получения является возможность управления процессом осаждения пленки и ее составом за счет варьирования концентрации, состава прекурсоров и pH раствора [3]. Выполненные ранее исследования показали, что независимо от природы оксидно-гидроксидные олигомеры молибдена, вольфрама и ванадия способны участвовать в полимеризационных процессах, стимулируемых актиничным (в данном случае УФ) излучением как в водной, так и в твердой фазах. С другой стороны, с точки зрения получения малodefekтных пленок в качестве прекурсоров наиболее перспективными оказываются разбавленные (0,01–0,025 М) водные растворы молибденовой, а также смешанной ванадий-молибденовой кислоты (мольное отношение $V_2O_5:MoO_3=3:2$). Исследование поверхности такого рода пленок, показало, что они представляют собой гладкие бездефектные слои, особенности структуры микрорельефа которых не удается изучить с помощью сканирующей электронной микроскопии. Целью настоящего исследования являлось изучение структурно-морфологических особенностей поверхности пленок, являющихся результатом фотоиндуцированной поликонденсации смешанных оксо соединений молибдена-ванадия в конденсированном состоянии для чего был использован фрактальный анализ данных атомно-силовой микроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки оксидов молибдена-ванадия были получены из водных растворов смешанных оксокислот на поверхности стеклянных пластинок путем центрифугирования. Водные растворы смешанных оксокислот (мольное соотношение $V_2O_5:MoO_3$ составляло 3:2) были получены методом ионного обмена из смеси растворов парамолибдата и метаванадата аммония с использованием катионита КУ-2 в Н-форме. Полученные оксидные пленки облучали с использованием ультрафиолетовой (УФ) лампы Philips TUV 15 (длина волны 253,7 нм, интенсивность 1,5 мВт/см²). Проявление полученного рисунка проводилось в 0,001–0,1 М растворах уксусной кислоты. Время проявления составляло 5–20 мин. Проявленные образцы промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе. Исследование микрогеометрии поверхности полученных пленок выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420 и атомно-силового микроскопа NT-206. Обработку полученных изображений выполняли с помощью мультиплатформенного модульного программного обеспечения Gwyddion, предназначенного для визуализации и анализа данных, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненное исследование показало, что из водных растворов смешанной оксо кислоты молибдена-ванадия удастся сформировать малodefekтные оксидные пленки, толщина которых составляет 6 мкм, способные к эффективной твердофазной полимеризации. Нами было установлено, что разница в скоростях травления экспонированных и необлученных участков такого рода пленок в зависимости от концентрации раствора уксусной кислоты (используемой в качестве проявителя рисунков) может существенно различаться (табл. 1).

Скорость и селективность кислотного травления пленок $V_2O_5:MoO_3$

Концентрация раствора травителя (CH_3COOH), моль/дм ³	Скорость травления необлученного участка образца, мкм/с	Скорость травления облученного участка образца, мкм/с	Разница в скоростях травления необлученного и облученного участков, мкм/с
0,005	0,723	0,014	0,709
0,001	0,025	0,020	0,005

В связи с вышесказанным во всех последующих экспериментах в качестве травителя использовались растворы уксусной кислоты концентрации 0,005 М.

Как отмечалось ранее, исследования, выполненные с помощью сканирующей электронной микроскопии, не позволяют выявить тонкие аспекты изменения микрогеометрии поверхности оксидных пленок в процессе экспонирования и последующего травления. В то же время, анализ результатов, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии, показал, что бездефектным пленкам смешанного оксида ванадия-молибдена присуща скрытая микрогеометрия поверхности. Так, для поверхности свежеформированных смешаннооксидных пленок характерна волнообразная структура, ярко выраженная лишь в одном направлении (рис. 1).

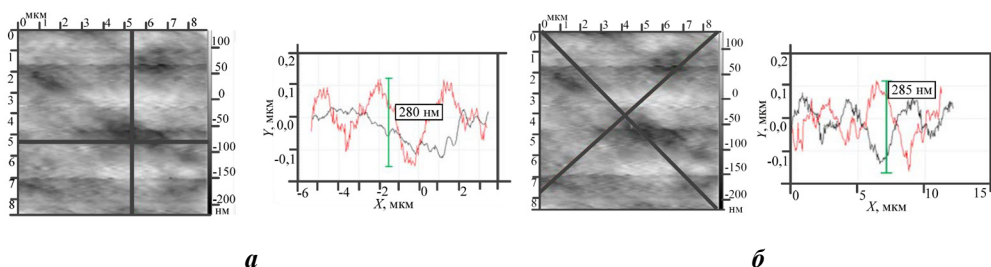


Рисунок 1. Микрогеометрия поверхности свежеполученных пленок MoO_3/V_2O_5 (изображения получены с помощью атомно-силовой микроскопии с последующим полиномиальным удалением подложки в программе Gwyddion):

а – микрогеометрия поверхности в направлениях, нормальных сторонам сканированного участка, ***б*** – микрогеометрия поверхности в направлениях, диагональных сторонам сканированного участка

Результатом облучения смешаннооксидных слоев является усложнение микрогеометрии поверхности с потерей преимущественного направления. Последнее, как показало выполненное исследование, в значительной мере нивелируется при кислотном травлении (рис. 2), что свидетельствует о локализации процессов растворения преимущественно на поверхностных дефектах (выступах, ступеньках, волнах).

Результаты, полученные при изучении характера локализации структурных элементов поверхности, свидетельствуют о том, что если поверхность свежеприготовленных пленок характеризуется ярко выраженной асимметрией, то результатом экспонирования оказывается выравнивание микрорельефа поверхности в двух координатных направлениях (структурные элементы поверхности становятся равноудаленными друг от друга), что может рассматриваться в качестве доказательства реализации твердофазной полимеризации смешаннооксидной пленки по 3D-механизму (рис. 3).

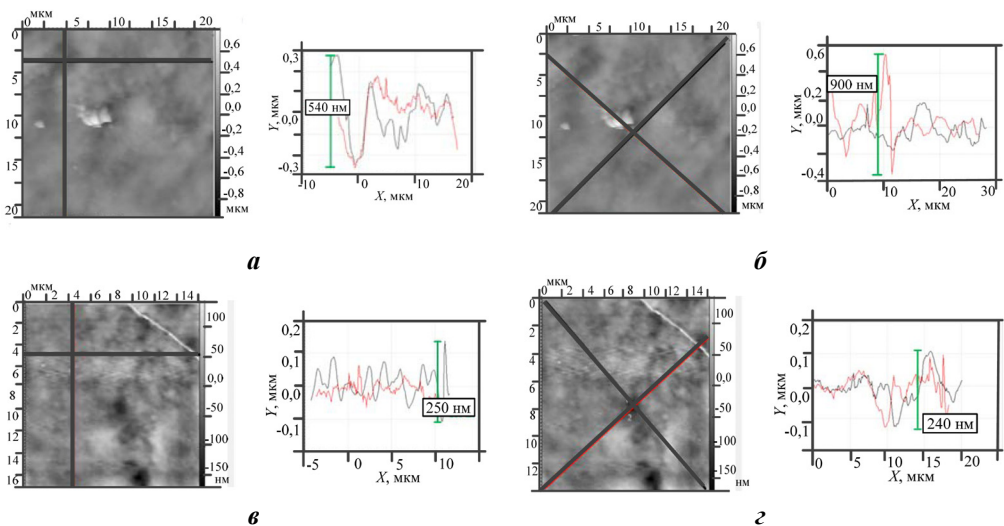


Рисунок 2. Микрогеометрия поверхности пленок $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ после облучения (а, б) и после травления (в, г); а, в – микрогеометрия поверхности в направлениях, нормальных сторонам сканированного участка; б, г - микрогеометрия поверхности в направлениях, диагональных сторонам сканированного участка

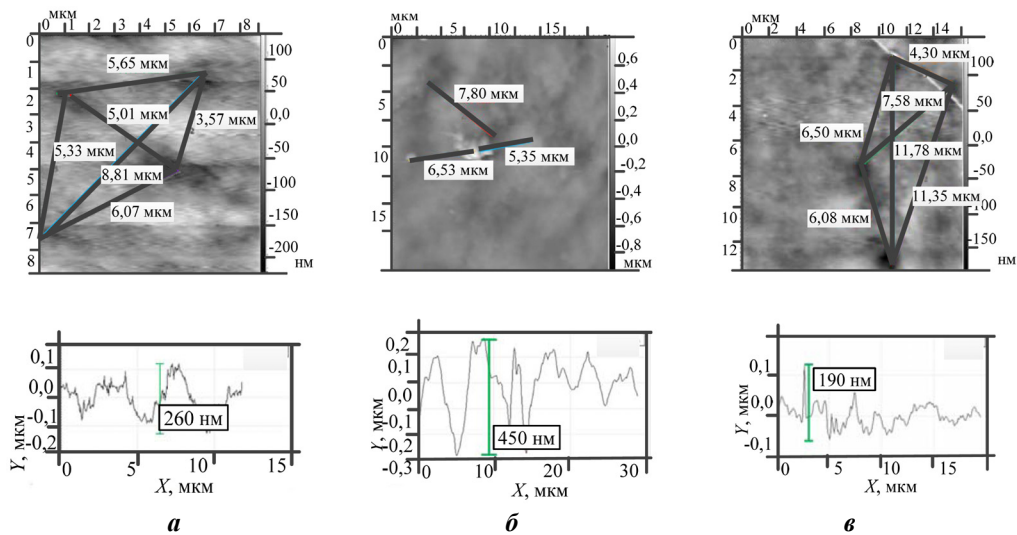


Рисунок 3. Микрорельеф пленок $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$: а - свежеполученная пленка, б - пленка после УФ-экспонирования, в - экспонированная пленка после травления в 0,005 М растворе уксусной кислоты (6 мин)

В процессе облучения смешаннооксидных пленок среднее отклонение профиля их поверхности растет в ~ 2 раза. Последнее, можно предположить, является результатом агломерации поверхностных зерен, нивелирование вклада которых может быть осуществлено только благодаря избирательному кислотному травлению (рис. 3).

Отчетливо детектируемые на поверхности смешаннооксидных слоев зерна являются структурно неоднородными, что позволяет в их составе обнаружить более мелкие структурные элементы, характеризующиеся четкой огранкой («кристаллиты»), количество и размер которых как по мере облучения, так и при травлении образцов резко возрастает. Последнее позволяет предположить, что в процессе экспонирования происходит твердофазная рекристаллизация аморфизированной оксидной пленки, результатом чего является появление скрытой внутренней структуры, обнажение которой происходит в процессе травления.

Вырождение разброса структурных элементов поверхности в трех направлениях при облучении сложнооксидной пленки можно рассматривать в качестве одной из причин ожидаемого снижения меры беспорядка («энтропии») микрогеометрии поверхности, которое, однако, имеет тенденцию к восстановлению в результате травления (табл. 2).

Таблица 2

Структурно-морфологические характеристики пленок $V_2O_5:MoO_3$

Образец	Свежеполученная пленка MoO_3/V_2O_5	Пленка MoO_3/V_2O_5 после УФ-экспонирования	Экспонированная пленка MoO_3/V_2O_5 после травления
Условная мера разброса в значениях координат x, y, z структурных элементов поверхности	15,45	14,73	15,76
Фрактальная размерность поверхности, определенная по методу кубов	2,3	2,1	2,3

Отметим, что все вышеописанные процессы определяют исключительно многофакторный характер формирования поверхности оксидных пленок, результатом чего является снижение фрактальной размерности поверхности в процессе актиничного облучения оксидного слоя, с восстановлением микрорельефа, близкого к исходному, в процессе кислотного травления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование, выполненное методом атомно-силовой микроскопии, показало, что микрорельеф поверхности смешаннооксидных пленок молибдена-ванадия (при мольном соотношении оксидных составляющих 2:3) характеризуется ярко выраженной асимметрией, обусловленной преимущественно однонаправленным расположением упорядоченных зерен, представляющих собой сросшиеся нанометровые кристаллиты. В процессе экспонирования сложнооксидных слоев наблюдается усложнение поверхностного микрорельефа, рост вырождения размера структурных элементов в двух направлениях, следствием чего является уменьшение фрактальной размерности поверхности. В то же время процесс кислотного травления предварительно

экспонированных участков смешаннооксидных слоев осуществляется преимущественно по дефектам поверхности (выступам, зернам, ступенькам), результатом чего является ожидаемое обнажение нанокристаллитной составляющей оксидного слоя с приближением характеристик микрогеометрии поверхности к исходным значениям. Последнее обстоятельство обеспечивает формирование ровного края при травлении фоторезиста и получении микрорисунка (маски).

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро и нанoeлектроника», задание 3.11.4 (№ гос.регистрации 20212675).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Барабошина, А. А. Неорганические фоторезисты на основе смешанных оксидов молибдена и ванадия / А. А. Барабошина, Т. В. Свиридова, Л. С. Цыбульская, А. И. Кокорин, Д. В. Свиридов // Доклады Национальной Академии наук Беларуси. – 2015. – Т. 59. – № 4. – С. 68–71.
2. Свиридова, Т. В. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках MoO_3 и смешанного оксида $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ / Т. В. Свиридова, Л. Ю. Садовская, А. И. Кокорин, Н. М. Лапчук, Д. В. Свиридов // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 7. – С. 3–8
3. Садовская, Л. Ю. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках смешанного оксида молибдена-ванадия / Л. Ю. Садовская, Т. В. Свиридова, И. И. Азарко, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ–2015): материалы конф., Минск, 23–25 сентября 2015 г. / БГУ. – Минск, 2015. – С. 272–273.

ЭНЕРГИЯ УРБАХА ОТОЖЖЕННЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ

Н. И. Стаськов, Е. А. Чудаков

*Могилевский государственный университет имени А.А. Кулешова,
ул. Космонавтов, 1, 212022 Могилев, Беларусь,
e-mail: ni_staskov@mail.ru, kenni_mark@bk.ru*

Дисперсионная формула Тауца-Лоренца в приближении трехслойной электродинамической модели пленки на поглощающей подложке позволяет определить показатели преломления пленок In_2S_3 . Толщина пленок уменьшается из-за уплотнения при увеличении температуры отжига. Спектры показателя экстинкции имеют минимум, длина волны которого уменьшается с ростом температуры отжига пленок. Это приводит к увеличению отражательной способности и уменьшению прозрачности пленок, ширина запрещенной зоны пленок увеличивается с повышением температуры отжига от 1,79 эВ до 2,03 эВ, а энергия Урбаха уменьшается от 0,165 эВ до 0,127 эВ. Температуру отжига 450 °С можно рассматривать как оптимальную для улучшения структурных, морфологических и оптических свойств пленок In_2S_3 , нанесенных высокочастотным напылением. Величина энергии Урбаха этих пленок значительно меньше соответствующей энергии пленок, полученных методом термического испарения.

Ключевые слова: оптические характеристики; ширина запрещенной зоны; энергия Урбаха; сульфид индия; температура отжига.